

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° d publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 662 704**

(21) N° d'enregistrement national : **90 07210**

(51) Int Cl<sup>8</sup> : C 10 G 9/00, 9/20

(12) **DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION  
A UN BREVET D'INVENTION**

**A2**

(22) Date de dépôt : 05.06.90.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  
— FR.

(72) Inventeur(s) : Broutin Paul, Busson Christian,  
Montoya Antoine, Sugier André et Weill Jérôme.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 06.12.91 Bulletin 91/49.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés : certificat d'addition au brevet 89 07705  
déposé le 08.06.89

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire :

(54) Utilisation d'alliages à base de nickel dans un procédé de craquage thermique d'une charge pétrolière et réacteur pour la mise en œuvre du procédé.

(57) Procédé et réacteur de craquage thermique d'une charge contenant au moins un hydrocarbure à un atome de carbone au moins, dans lequel on fait circuler la charge dans une zone réactionnelle métallique comprenant une zone de pyrolyse dont la paroi externe est en relation d'échange thermique avec un fluide de chauffage; la zone réactionnelle est constituée d'un alliage à base de nickel, préalablement préoxydé, revêtu d'au moins une couche formée par un oxyde d'au moins un métal, et/ou au moins un carbure métallique, et/ou au moins un nitrure métallique et/ou au moins un siliciure métallique. Application au vapo-craquage et à la déshydrogénation de charges hydrocarbonées.

FR 2 662 704 - A2



On a décrit dans la demande de brevet principal déposée sous le numéro d'enregistrement national 89/07705 un procédé de craquage thermique d'une charge comprenant au moins un hydrocarbure ayant au moins un atome de carbone, dans une zone de craquage ou de pyrolyse constituée à l'aide d'un alliage de nickel.

5

On a également décrit dans cette demande un réacteur comprenant une zone réactionnelle métallique ayant une paroi externe en relation d'échange thermique avec une source d'énergie adaptée à pyrolyser une matière contenant des hydrocarbures, cette source d'énergie étant par exemple un fluide gazeux de chauffage. Dans ce réacteur, la zone réactionnelle est constituée par un alliage à base de nickel et comprenant en outre du chrome et de l'aluminium, ainsi qu'éventuellement divers autres métaux.

10

La composition de l'alliage utilisé selon la demande de brevet principal permet de résister suffisamment à l'oxydation et au fluage au niveau de température des procédés de craquage thermique envisagés et d'obtenir une réfractérité satisfaisante. Dans ces conditions, la durée de vie du réacteur est augmentée et on constate une sensibilité moindre à la fatigue due aux cycles thermiques successifs. Dans ce réacteur, il est le plus souvent souhaitable d'effectuer une préoxydation de la zone réactionnelle de manière à former une couche protectrice d'alumine qui permet d'augmenter la résistance à l'oxydation et à la cémentation, et également de diminuer le dépôt de coke.

15

20

La présente addition a pour objet une modification de la surface des parois de la zone réactionnelle décrite dans la demande de brevet principal, et plus particulièrement selon la revendication 7 de cette demande. Cette modification s'applique en particulier à la paroi interne de la zone réactionnelle en contact avec la charge d'hydrocarbures. Selon cette modification, on revêt les parois de la zone réactionnelle préalablement préoxydées (et en particulier la paroi interne en contact avec la charge d'hydrocarbures) d'au moins une couche formée par un oxyde d'au moins un métal, et/ou au moins un carbure métallique, et/ou au moins un nitrure métallique et/ou au moins un siliciure d'un métal.

25

30

Dans la pratique de la présente invention, on peut utiliser une ou plusieurs matières de revêtement appartenant au groupe des matières mentionnées ci-avant pour revêtir les surfaces de l'appareil et en particulier celles qui sont en contact avec la charge d'hydrocarbures à transformer.

35

Parmi les matières utilisables pour revêtir les parois de la zone réactionnelle, on peut citer comme exemples typiques de ces composés, pour ce qui est de la catégorie des oxydes métalliques, l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), la zircone ( $\text{ZrO}_2$ ), la zircone stabilisée par l'oxyde d'yttrium ( $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ ), un mélange d'oxyde de cérium et d'oxyde d'yttrium ( $\text{CeO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ ), la silice ( $\text{SiO}_2$ ) et l'oxyde de titane. Dans le cas des carbures, on peut citer comme exemples typiques le carbure de silicium ( $\text{SiC}$ ), le carbure de titane ( $\text{TiC}$ ), le carbure de zirconium ( $\text{ZrC}$ ) et le carbure de bore ( $\text{B}_4\text{C}$ ). Parmi les nitrures, on peut citer à titre d'exemples non limitatifs le nitrure de bore ( $\text{BN}$ ), le nitrure de titane ( $\text{TiN}$ ) et le nitrure de zirconium ( $\text{ZrN}$ ). Enfin, parmi les siliciures, on peut citer ceux de titane, de zirconium et de niobium.

Il n'y a pas de limitation particulière au procédé selon lequel on revêt les surfaces de l'appareil. A titre d'exemples de procédés particuliers que l'on peut utiliser pour revêtir les parois de la zone réactionnelle, on peut citer les procédés classiques suivants :

- imprégnation par un mélange habituellement dénommé barbotine contenant les éléments choisis pour former le revêtement et au moins un liant,
- dépôt par voie chimique en phase vapeur (technique dénommée en abrégée CVD pour chemical vapor deposition en terminologie anglo-saxonne), par exemple à partir de chlorures, de fluorures, de bromures, d'iodures, de composés organométalliques, d'hydrures ou de composés carbonylés avec un réducteur tel que par exemple de l'hydrogène,
- dépôt assisté par plasma par voie chimique en phase vapeur (technique dénommée en abrégée PACVD pour plasma assisted chemical vapor deposition en terminologie anglo-saxonne) où une décharge électrique est maintenue dans la phase gazeuse,
- dépôt par pulvérisation, par exemple par pulvérisation à la flamme (pulvérisation thermique) ou par pulvérisation par plasma qui consiste en l'injection d'une poudre dans un jet de plasma à très haute température. Ce procédé peut être conduit dans l'air, notamment dans le cas des oxydes, ou sous atmosphère inerte, par exemple sous azote, argon ou sous hélium, notamment dans le cas des carbures métalliques. Le dépôt peut être réalisé à la pression atmosphérique ou sous pression inférieure à la pression atmosphérique.

La pulvérisation à froid peut être utilisée pour projeter des poudres et est habituellement suivie d'un traitement thermique destiné à densifier et à diminuer la porosité des revêtements formés.

5 La couche de revêtement a le plus souvent une épaisseur au moins égale à environ  $2 \times 10^{-6}$  m et de préférence au moins égale à environ  $5 \times 10^{-6}$  m (mètre). Cette couche a habituellement une épaisseur d'environ  $2 \times 10^{-6}$  à environ  $10^{-3}$  m et de préférence d'environ  $5 \times 10^{-6}$  à environ  $5 \times 10^{-4}$  m.

10 La couche de revêtement peut éventuellement comporter un catalyseur, par exemple il est possible de déposer, par toutes méthodes bien connues de l'homme du métier, sur la couche de revêtement, un catalyseur tel que par exemple un catalyseur classique de déshydrogénation lorsque l'on veut effectuer ce type de réaction. Ceci est également possible dans le cas de la réalisation de toutes réactions thermo-catalytiques et en  
15 particulier de craquage et/ou de vapocraquage. Il est également possible de déposer d'abord un support de catalyseur sur le revêtement, puis ensuite la ou les phases catalytiquement actives.

20 L'invention concerne aussi un réacteur comprenant une zone réactionnelle métallique ayant une paroi externe en relation d'échange thermique avec une source d'énergie adaptée à pyrolyser une matière contenant des hydrocarbures, cette source d'énergie étant par exemple un fluide gazeux de chauffage. La zone réactionnelle est constituée d'un alliage à base de nickel, préalablement préoxydé, et revêtu d'au moins une couche formée par un oxyde d'au moins un métal et/ou au moins un carbure métallique et/ou  
25 au moins un nitrure métallique et/ou au moins un siliciure d'un métal. Le matériau formant le revêtement est de préférence choisi parmi ceux mentionnés ci-avant.

Le réacteur selon l'invention est en particulier utilisable comme réacteur de vapocraquage et comme réacteur de déshydrogénation.

30 L'exemple suivant illustre l'invention :

Des essais de vapocraquage de naphta ont été réalisés en présence de vapeur d'eau à une température figurant dans le tableau I ci-après sur une installation pilote équipée  
35 successivement de trois tubes de même dimension, chauffés par des fumées de combustion. Sur l'installation pilote, la trempe est effectuée à  $500^{\circ}\text{C}$  de façon indirecte dans un échangeur type TLX en ligne.

Le tube B est réalisé dans l'alliage de composition suivante en % en poids :

	Ni	74,653	%
	Cr	16,34	%
5	Al	4,54	%
	Fe	3,68	%
	Mn	0,2	%
	Mo	0,1	%
	W	0,1	%
10	Ti	0,1	%
	Si	0,1	%
	Cd	0,05	%
	Co	0,05	%
	C	0,04	%
15	Zr	0,03	%
	P	0,005	%
	Y	0,004	%
	B	0,004	%
	S	0,002	%
20	Mg	0,002	%

Le prétraitement du tube B est réalisé par mise en contact du tube pendant 60 minutes à une température de 1095 °C sous hydrogène avec une teneur résiduaire en air telle que le point de rosée soit égal à - 50 °C.

Les tubes C et D sont obtenus à partir de tubes B, prétraités comme décrit ci-avant, suivant le mode opératoire décrit ci-après.

Dans le cas du tube C, on réalise un dépôt d'alumine, par imprégnation au moyen d'une barbotine. Cette suspension, dite barbotine, est constituée par 75 % en poids d'alumine (de surface spécifique égale à  $2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), 25 % en poids de bohémite servant de liant et une teneur en eau, exprimée par rapport au poids de solide, de 30 % en poids. Cette suspension est soumise à une opération de broyage dans des conditions permettant d'obtenir un produit qui filtre totalement à travers un tamis ayant des ouvertures de  $10^{-5} \text{ m}$ . Le tube est plongé dans la barbotine broyée et maintenu en contact pendant 2 minutes. On retire ensuite le tube et on laisse l'excès de barbotine s'écouler à température ambiante pendant 5 minutes. Le tube est ensuite soumis à un traitement

thermique au cours duquel on porte sa température à 1050 °C et on le maintient à cette température pendant 5 heures. Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, on constate que la couche d'alumine ainsi obtenue a une épaisseur de  $5 \times 10^{-5}$  mètre.

5

Dans le cas du tube D, on réalise un dépôt de carbure de titane par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Ce dépôt est réalisé, de manière classique, par la réduction par l'hydrogène de tétrachlorure de titane, en présence de méthane, en maintenant le tube à revêtir à une température de 1000 °C. On réalise ainsi un revêtement de  $10^{-5}$  m d'épaisseur.

10

Le tableau I ci-après compare les rendements obtenus lors du craquage thermique d'une charge de naphta, pour une température de peau identique dans les trois cas et compatible avec le matériau utilisé. Ce tableau I mentionne également les caractéristiques de la charge employée dans ces tests.

15

Dans le cas des tubes C et D, on notera la plus faible vitesse de dépôt de coke.

TABLEAU 1

	Tube B prétraité sous H <sub>2</sub>	Tube C	Tube D
<b>DIMENSIONS (mm)</b>			
Section	8 x 10	8 x 10	8 x 10
Longueur	1000	1000	1000
<b>MATIERE</b>	Superalliage à 74,653 % de nickel	Superalliage à 74,653 % de nickel	Superalliage à 74,653 % de nickel
<b>CONDITIONS OPERATOIRES</b>			
<b>Débits</b>			
Débit naphta (kg/h)	8	8	8
Débit eau (kg/h)	4,8	4,8	4,8
<b>Températures "naphta"</b>			
Entrée (°C)	600	600	600
Sortie (°C)	985	985	985
<b>Pression "naphta"</b>			
Entrée (MPa absolue)	0,205	0,205	0,205
Sortie (MPa absolue)	0,150	0,150	0,150
<b>Temps de séjour (ms)</b>	85	85	85
<b>CARACTERISTIQUES DU NAPHTA</b>			
Densité (15 °C)	0,681		
<b>ASTM</b>			
Point initial (°C)	36		
Point final (°C)	184		
<b>COMPOSITION (% poids)</b>			
% N paraffines	42,12		
% Isoparaffines	37,66		
% Naphténiques	14,44		
% Aromatiques	5,38		
<b>RENDEMENTS (% pds)</b>			
Fuel gas (CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> )	13,5	13,5	13,5
Coupe C <sub>2</sub>	38,8	38,8	38,8
Coupe C <sub>3</sub>	16,5	16,5	16,5
Coupe C <sub>4</sub>	11	11	11
Essence (C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> )	17	17	17
Fuel oil résiduaire (C <sub>12</sub> +)	3,2	3,2	3,2
Température peau maxi (°C)	1198	1198	1198
Vitesse de cokage en ce point (g x h <sup>-1</sup> x m <sup>-2</sup> )	20	16	18

**REVENDICATIONS**

- 5      1 - Procédé de craquage thermique d'une charge contenant au moins un hydrocarbure à un atome de carbone au moins selon la revendication 7 de la demande principale caractérisé en ce qu'on revêt les parois de la zone réactionnelle d'au moins une couche formée par un oxyde d'au moins un métal et/ou au moins un carbure métallique et/ou au moins un nitrure métallique et/ou au moins un siliciure d'un métal.
- 10     2 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel la couche est formée d'au moins un oxyde choisi dans le groupe formé par l'alumine, la zircone, la zircone stabilisée par l'oxyde d'yttrium, un mélange d'oxyde de cérium et d'oxyde d'yttrium, la silice et l'oxyde de titane.
- 15     3 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel la couche est formée d'au moins un carbure métallique choisi dans le groupe formé par le carbure de silicium, le carbure de titane, le carbure de zirconium et le carbure de bore.
- 20     4 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel la couche est formée d'au moins un nitrure choisi dans le groupe formé par le nitrure de bore, le nitrure de titane et le nitrure de zirconium.
- 25     5 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel la couche est formée d'au moins un siliciure d'un métal choisi dans le groupe formé par le titane, le zirconium et le niobium.
- 30     6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la couche de revêtement a une épaisseur d'environ  $2 \times 10^{-6}$  à environ  $10^{-3}$  mètre.
- 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel la couche de revêtement est déposée par imprégnation ou par dépôt chimique en phase vapeur, assisté ou non par plasma.
- 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel la couche de revêtement est déposée par pulvérisation, assistée ou non par plasma.



9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la couche de revêtement comporte un catalyseur.

5

10 - Réacteur pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que l'alliage qui le constitue est, au moins dans la zone réactionnelle, revêtu d'au moins une couche formée par un oxyde d'au moins un métal et/ou au moins un carbure métallique et/ou au moins un nitrure métallique et/ou au moins un siliciure d'un métal.